

総説炭素質隕石中有機化合物の安定同位体組成と
その同位体分別プロセスに関する研究*

大場 康弘**

(2011年5月10日受付, 2011年8月5日受理)

Abstract

A complex mixture of organic compounds, such as amino acids, polycyclic aromatic hydrocarbons, and insoluble organic matter, has been found in carbonaceous chondrites. Extensive studies have revealed that these organic compounds are typically enriched in D, ^{13}C , ^{15}N , and ^{18}O compared to terrestrial counterparts. These isotopic characteristics are generally regarded as the evidence for their interstellar origin where organic compounds are extremely enriched in heavy isotopes, especially in D. However, because the degree of the D-enrichment significantly differs between interstellar and meteoritic organic compounds, if the latter do have an interstellar origin, some physical/chemical processes which they have experienced after their formation should lower the original enrichments in heavy isotopes for organic compounds. Several laboratory studies have been performed to investigate isotopic fractionations brought by various processes which meteoritic organic compounds may have experienced in space, such as interstellar environments and meteorite parent body. In this paper, I will review the previous laboratory experiments as to isotope fractionation of organic compounds in extraterrestrial environments such as molecular clouds and meteorite parent bodies.

1. はじめに

2010年11月16日, 宇宙航空研究開発機構(JAXA)によって, 1,500個程度の小惑星イトカワ由来の岩石質微粒子が発見されたと発表された(http://www.jaxa.jp/press/2010/11/20101116_hayabusa_j.html)。この報道は我々研究者を興奮させただけでなく, 数多くのテレビ・新聞報道がなされるなど, 世間一般に「宇宙」というテーマに対する関心が高いことを再認識させてくれた。また, これに先立って, アメリカ航空宇宙局(NASA)による彗星サン

プルリターン計画「Stardust」では, 81P/Wild 2 彗星から塵を持ち帰ることに成功し, その後の分析によって, 彗星由来のアミンやアミノ酸など種々の有機化合物が検出されている(Sandford et al., 2006; Glavin et al., 2008; Elsila et al., 2009)。小惑星イトカワから回収された微粒子は非常に小さく($<10\mu\text{m}$), 試料の取り扱いが容易でないが, 81P/Wild 2 彗星同様に, 小惑星固有の有機物の発見が期待される。

これらの小惑星および彗星からのサンプルリターンは非常に困難であるが, 地球外物質を得る

*Stable isotopic compositions of organic compounds in carbonaceous chondrites and their fractionation processes

**北海道大学低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目

Yasuhiro Oba: Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819 JAPAN

e-mail: oba@lowtem.hokudai.ac.jp Tel: 011-706-5477; Fax: 011-706-7142

最も単純かつ有効な手段である。一方、これまでに地球外物質中有機化合物の研究対象として用いられてきた試料は、そのほとんどが炭素質隕石であった。炭素質隕石はその名が示すように、比較的多くの炭素 (~1-2 wt%, Alexander et al., 2007) を含み、その大部分が有機物である (Cronin and Chang, 1993)。隕石中有機物は、水や有機溶媒で抽出可能な比較的分子量の有機化合物、そしてケイ酸塩等の鉱物を除去して得られる不溶性の高分子状有機物 (Insoluble Organic Matter, IOM) の二つに大きく分けられる。これまでに炭素質隕石から検出されている溶媒抽出性有機化合物は多岐にわたり、炭化水素、アミノ酸、カルボン酸、アミン等が検出されている。個別の有機分子で最も多く検出されているのは酢酸で、およそ 100 ppm 程度の濃度で存在する (Yuen et al., 1984; Naraoka et al., 1999)。隕石中有機化合物の分子分布の詳細は、Cronin and Chang (1993), Gilmour (2003), Pizzarello et al. (2006) などの総説を参照されたい。これら溶媒抽出性有機物の種類は多いものの、隕石中有機物の大部分 (70% 以上) は非常に複雑な構造をもつ IOM が占めている。これまでの研究で、IOM は芳香族骨格がエーテル結合などで架橋され、さらに酸素を含まさまざまな置換基を持つ高分子有機物であることが明らかにされている (たとえば、Cronin et al., 1987; Sephton et al., 1998; Gardinier et al., 2000; Cody et al., 2002; Cody and Alexander, 2005; Yabuta et al., 2005)。

これらの隕石中有機物から、我々はいったい何を知ることができるのであろうか？ 炭素質隕石は、一部の揮発性元素 (水素・炭素・窒素・酸素・硫黄) を除き、その元素組成が太陽のものと非常によく一致することから、太陽系誕生と同時期に生成し、以後大きな変化を受けていない、未分化な太陽系の始原物質であると考えられている。一方、地球上の岩石試料は風化作用によって地球生成当時の情報をすでに失っているため、その当時に存在した有機化合物を調べることは不可能である。つまり、地球と同じ太陽系物質である炭素質隕石、およびそれに含まれる有機物は、初期太陽系の化学進化に関する情報を多く保持しているはずである。さらに、地球誕生後数億年後のいわゆる後期重爆撃期に降り注いだ隕石に含まれてい

た有機物が、地球上での有機物、および生命誕生の基礎となったとする説 (Chyba and Sagan, 1992) が、研究者に支持されはじめている。したがって、隕石中有機物がどのようにして生成され、どのような変化を経験したのかが解明されれば、自然科学の大きな謎の一つ、「地球上における生命の起源」に関する知見を得ることができる、と筆者は期待する。

現在のところ、炭素質隕石中有機物がいつ、どこで、どのようにして生成されたのか、生成以来、どのようなプロセスを経験してきたのか、はっきりとした答えは得られていない。しかし、炭素質隕石中有機物は一般的に、それらを構成する水素や炭素・窒素が地球上のそれらに比べて重い同位体 (D, ^{13}C , ^{15}N) に富み、程度は異なるものの、同様に重い同位体 (特に D) の割合が高い星間分子がその起源に関連していると考えられている (たとえば、Epstein et al., 1987)。しかしながら、星間分子と隕石中有機物は同位体的に重いという傾向は一致するものの、その程度が大きく異なるため、隕石中有機物の星間分子起源説に異を唱える研究者もおり (Remusat et al. 2009)、現在も議論がつづいている。また、多くの炭素質隕石は、それらの隕石母天体上で水質変成を経験したという証拠が、含水粘土鉱物などの発見によって示されている (Brearley, 2006)。熱や衝撃による影響を受けたものもある (たとえば、Naraoka et al., 2004; Nakamura, 2006)。

仮に、隕石中有機物が星間分子に起源をもつとした場合、それら有機物は星間空間での誕生以来、さまざまなプロセスを経て隕石母天体に取り込まれ、最終的に地球上へと落下してきたと予想される (Fig. 1)。そうしたプロセスの例として、星間空間で普遍的な光化学反応や、星間塵表面での反応、さらに、原始太陽系星雲および隕石母天体形成時の衝撃波や隕石母天体上で熱変成などが挙げられる。こうした物理的・化学的プロセスを経験した有機物は、さまざまな同位体分別を受ける。それらの同位体分別の“driving force”となるエネルギー源は、たとえば隕石母天体ではアルミニウム-26が発する放射エネルギーが、熱変成の主なエネルギー源のひとつであると考えられている (Krot et al., 2006)。また、星間空間では、光

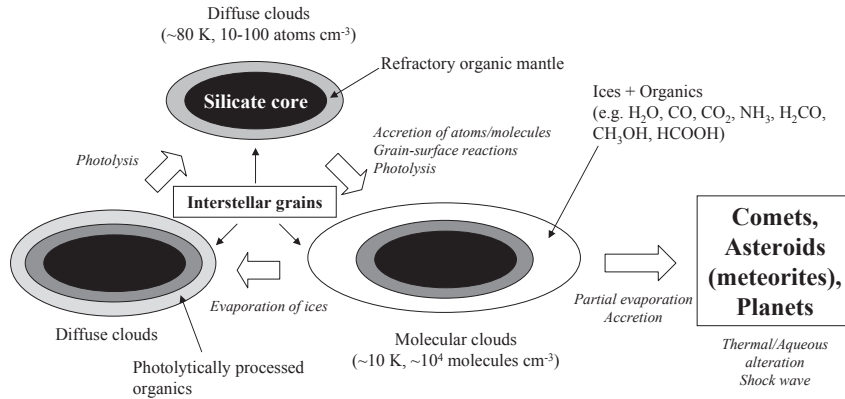


Fig. 1. A schematic illustration for cyclic evolution of interstellar grains: from diffuse clouds to star formation. Illustrations are modified after Greenberg (2000).

子やイオンがもつ大きなエネルギー (数 eV) が有機物の同位体分別の driving force となる場合もあれば (たとえば, Oba and Naraoka, 2007, 2008), 後述 (2 章) の星間塵表面原子反応のように, エネルギー源を必要とせず反応が進み, 有機物の同位体組成を大きく変化させることもある (Nagaoka et al., 2007; Hidaka et al., 2009)。もし, 各プロセスにともなう有機物の同位体分別の程度が明らかになれば, 星間分子と隕石中有機物の同位体組成の比較から, 隕石中有機物がどのようなプロセスで現在の同位体組成になったのか, という謎の解明に一歩近づくはずである。

こうした同位体分別をとともなうプロセスのタイムスケールは有機物が存在する環境により異なるが, たとえば星間分子雲について考えると, 星間分子雲の典型的な寿命である ~ 100 万年に等しいといえる。これは, ビッグバンからはじまる宇宙の歴史 (~ 137 億年) に比べると一瞬であるものの, 星間分子雲に存在する有機物の同位体組成を変化させるには十分な時間であることが, 理論的・実験的に予想されている (たとえば, Roberts and Miller, 2000; Watanabe and Kouchi, 2008)。

これまでに, さまざまな隕石に含まれる, さまざまな有機物の同位体組成が報告されている (たとえば, Cronin and Chang, 1993; Pizzarello et al., 2006)。一方, 隕石中有機物と比べて数は少ないものの, いくつかの星間分子の同位体組成 (特に, D/H 比) が, 電波望遠鏡による天文観測で見積もられてい

る (たとえば, Roueff and Gerin, 2003; Parise et al., 2004)。これら地球外有機物の同位体組成に関する数多くの研究に対し, 同位体分別に関する研究はそれほど多くない。そこで本稿では, これまでに報告されている, 地球外環境を模擬した実験による有機物の同位体分別 (特に水素同位体分別) に関する研究のレビューをおこない, さらにいくつかの最新結果もあわせて紹介する。

2. 星間分子雲における有機分子の同位体分別

一般的に, 星間分子雲に存在する有機物 (および H_2O や NH_3 などの無機物) にみられる重水素濃縮度は, 宇宙空間の D 原子存在度 (D/H) $\sim 10^{-5}$ より数桁大きい (Table 1; Chamley et al., 1997; Roueff and Gerin, 2003; Parise et al., 2004)。たとえば, IRAS16293-2422 という低質量原始星では, ホルムアルデヒドの重水素 1 置換体 (HDCO) の存在度 (HDCO/ H_2CO) は, 0.14 という非常に大きな値を示す (Roueff and Gerin, 2003)。この存在度をパーミル (‰) 表記の水素同位体比 (δD) であらわすと, およそ $+890000\text{‰}$ (VSMOW) となる。これほどまで大きな水素同位体比をもつ隕石中有機物はみつかっていない。これまで知られている中で, もっとも重水素濃縮が見られている隕石中有機物は, IOM にミクロンサイズで分布する, いわゆる「ホットスポット」であり, その D/H はおよそ 3.2×10^{-3} ($\delta\text{D} = +19400\text{‰}$; Busemann et al., 2006)

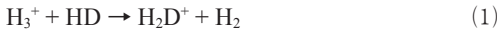
Table 1. Observed ratio of deuterated organic species towards three lines of sight

	Interstellar source			
	IRAS 16293-2422	TMC-1	L134N	Orion Compact Ridge
CH ₂ DOH/CH ₃ OH	0.30 ^a			0.04 ^c
CHD ₂ OH/CH ₃ OH	0.06 ^a			
CD ₃ OH/CH ₃ OH	~0.01 ^a			
HDCO/H ₂ CO	0.14 ^b		0.07 ^b	0.01-0.14 ^c
DC ₃ N/HC ₃ N		0.02 ^b		
DCN/HCN	0.01 ^b	0.01 ^b	0.05 ^b	

^aParise et al. (2004)^bRoueff and Gerin (2002)^cCharnley et al. (1997)

であるので、星間分子の重水素濃縮がいかに著しいか容易に理解できる。

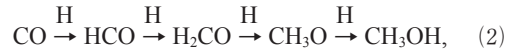
星間分子の重水素濃縮プロセスの一つとして、気相におけるイオン-分子反応が挙げられる (Miller et al., 1989; Herbst, 2003; 相川, 2005)。星間分子雲、特に密度の高い (水素数密度 $\sim 10^5$ - 10^6 個/cm³) 高密度分子雲では、ほとんどの重水素は HD の形で存在している。HD がイオン-分子反応で中心的な役割を担う H₃⁺ と反応することにより、H₂D⁺ が生成される。



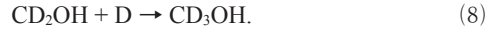
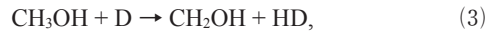
反応(1)は発熱反応、つまりその逆反応は吸熱反応であるため、高密度分子雲で典型的な 10 K という極低温下では、逆反応は無視できる。したがって、H₂D⁺/H₃⁺ 比は時間とともに大きくなり、宇宙重水素存在度 $\sim 10^{-5}$ よりもずっと大きくなる。そして、H₂D⁺ はさらに CO などほかの分子と反応し、新たに生成した分子の重水素濃縮度を高めていく。

気相におけるイオン-分子反応で、多くの星間分子の存在量や重水素濃縮が説明されてきた。一方で、H₂CO や CH₃OH という、分子雲に比較的多く存在する有機分子の重水素濃縮度、特に複数重水素置換体 (CD₃OH, D₂CO など) の存在を説明することができなかった (Roberts and Miller, 2000)。そこで、星間分子雲での重要な重水素濃縮プロセスの 2 つ目として挙げられるのが、星間塵表面での反応である。高密度星間分子雲の H₂CO と CH₃OH の存在量は、星間塵表面での固体 CO への

逐次 H 原子付加反応：



で説明することができた (Watanabe and Kouchi, 2008)。一方、両分子の重水素濃縮度は CO への D 原子付加反応のみでは説明することができなかった。これは、反応速度が、H 原子付加 \gg D 原子付加であることによる (Watanabe and Kouchi, 2008)。そこで重要となるのが、両分子の H-D 交換反応による重水素濃縮である。たとえば、CH₃OH は以下の反応によって星間塵表面上で重水素濃縮されると考えられている (Nagaoka et al., 2007)：



ちなみに、固体 CH₃OH と D 原子の反応では、ヒドロキシル基は H-D 交換しない。これは、D 原子が H 原子をヒドロキシル基から引き抜く反応が、エネルギー的に不利なためである (Kerkeri and Clary, 2004)。さらに、メタノールの D 置換体 (たとえば、CD₃OH) は H 原子との反応で D-H 置換されない (Nagaoka et al., 2007)。つまり、一度メタノールが D 置換されると H 置換されないの、結果としてメタノールの D/H 比は大きくなる。

D 濃縮が進行するメタノールに対し、構造の近いメチルアミン (CH₃NH₂) は同じ実験条件で、メタノールとは異なる挙動をとる。CH₃NH₂ はスターダスト計画で回収されたサンプルから比較的高濃度で検出され (Glavin et al., 2008)、さらに、二酸化炭素との混合氷 (10 K) に電子線を照射すると、最も単純なアミノ酸、グリシンが生成されるなど (Holtom et al., 2005)、メチルアミンは近年宇宙化学の分野で注目されている有機分子の一つだといえる。10 K に冷却された固体 CH₃NH₂ と D 原子を反応させると、CH₃OH と同様に H-D 置換反応が起きたが、メタノールの場合と異なるのは、メチル基だけでなく、ヒドロキシル基と同様に極性の高い置換基であるアミノ基でも H-D 置換反応が起きたという点である (Oba et al.,

unpublished data)。さらに、メチルアミンの重水素置換体 CD_3ND_2 と H 原子との反応 (10 K) では、D-H 交換反応が起こり、 CH_3NH_2 が最終的に生成された。Fig. 2 に CH_3NH_2 と D 原子の反応、および CD_3ND_2 と H 原子の反応の経路を示す。 CH_3NH_2 の D 体化は、 CD_3ND_2 の H 体化よりも数倍速かったものの、 $\text{H} \gg \text{D}$ という宇宙存在度を考慮すると、メチルアミンは星間分子雲で重水素濃縮されにくい分子だといえる (Oba et al., unpublished data)。これは、現在までメチルアミンの重水素置換体が天文観測で発見されていないことと調和的である。

このほかにも、星間分子雲で普遍的なエネルギー源である紫外線 (UV) 照射による、酢酸やメタノールなど低分子有機物の分解にともなう炭素・水素同位体分別も明らかにされている (Oba and Naraoka, 2007, 2008)。全体的な傾向として、どの有機物も分解とともに同位体的に重くなり、星間分子、および炭素質隕石中有機物の同位体的特徴と似た傾向を示した。たとえば、酢酸は 99%

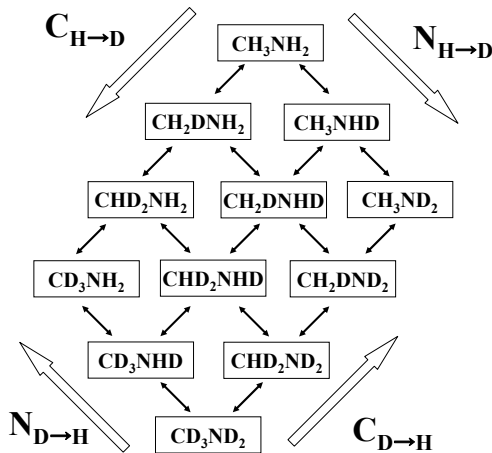


Fig. 2. Surface reactions network when solid CH_3NH_2 or CD_3ND_2 are exposed to D or H atoms at very low temperatures (~ 10 K), respectively. Arrows toward the lower left ($\text{C}_{\text{H} \rightarrow \text{D}}$) and right ($\text{N}_{\text{H} \rightarrow \text{D}}$), and the upper right ($\text{C}_{\text{D} \rightarrow \text{H}}$) and left ($\text{N}_{\text{D} \rightarrow \text{H}}$) indicate H-D exchange reactions (H-abstraction and D-addition), and D-H exchange reactions (D-abstraction and H-addition) of methyl and amino groups in methylamine isotopologues, respectively. Abbreviations $\text{X}_{\text{H} \rightarrow \text{D}}$ ($\text{X} = \text{C}$ or N) means H-D exchange on methyl or amino hydrogen, respectively.

分解時、 δD , $\delta^{13}\text{C}$ がそれぞれ 59%, 36% 大きくなることがわかった (Oba and Naraoka, 2007)。また、酢酸のカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) 炭素のほうが、メチル基 (CH_3-) 炭素よりも $\delta^{13}\text{C}$ 変化は大きかった (Fig. 3)。しかし、これらの研究は温度や圧力、UV フォトンのエネルギーなど、実際の分子雲環境に近くない条件下でおこなわれており、星間分子雲での光化学反応による有機物の同位体分別をシミュレートしたとはいいがたい。それでもこれらの実験は、UV 照射による有機物の分解に伴う同位体分別に関して、Poulson and Naraoka (2006) によるベンゼンやクロロエチレン類の光分解にともなう同位体分別に関する研究と並んで、先駆的な研究であるといえる。今後さらに実験条件を改善し、より星間分子雲に近い環境での有機物の同位体分別解明が望まれる。

3. 隕石母天体上における同位体分別

隕石母天体はその形成後、衝撃や熱などによるさまざまなプロセスを経験したと考えられている (Huss et al., 2006)。その際、母天体に存在する有機物やその前駆物質 (無機物など) はそれぞれ

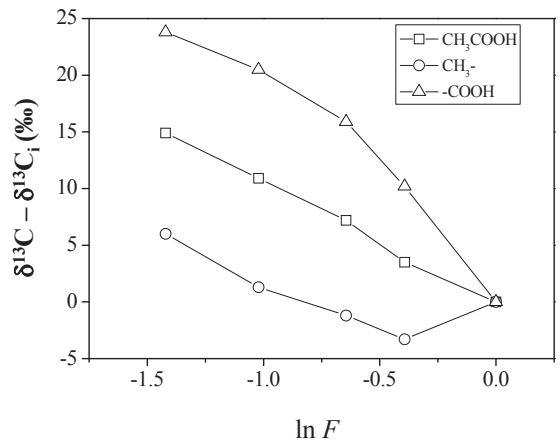


Fig. 3. Intramolecular carbon isotope change, presented as $\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_i$, where $\delta^{13}\text{C}_i$ means the initial carbon isotopic composition, vs. remaining fraction of acetic acid (F), during the UV degradation (modified after Oba and Naraoka, 2007). Square, circle, and triangle symbols represent changes in $\delta^{13}\text{C}$ of the whole acetic acid, the methyl carbon, and the carboxyl carbon, respectively.

れのプロセスに応じて変成作用を受ける。母天体中有機物を変化させる代表的なプロセスとして、衝撃および熱による変成、そして、比較的低温(0–150°C)での水質変成が挙げられる。本章では主に、隕石母天体上での水質変成による有機物の同位体組成の変化に関する実験結果を紹介する。それらの実験は大きく二つに分けられ、一つは市販の標準試薬を用いたもの、そしてもう一つは、抽出された隕石中有機物それ自体を用いたものである。標準試薬を用いた実験は、その構造や量、同位体比が既知であるため、反応による個々の有機物の変化を理解する上で都合がいい。また、隕石有機物を用いる実験ではその大部分がIOMを用いている。IOMは隕石中有機物の大部分を占めるため、さまざまなプロセスにともなうIOMの変化を明らかにすることは、隕石有機物全体の变化の傾向を理解する上で不可欠である。さらに、IOMを実験的に作製することがいまのところ現実的でないということも、隕石IOMを用いる実験の重要性を高めている。

3.1. 標準試薬

筆者らは、熱水反応による2種の多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAHs)、ピレン、フルオランテン(ともに $C_{16}H_{10}$)の水素同位体交換に関する実験をおこなった(Oba and Naraoka, 2003)。これらPAHsの δD (δD_{PAHs})は、中性(pH=7)および弱酸性(pH=4)条件下、170°Cで δD を調整した水と加熱しても変化しなかった。一方、酸性(pH=2)条件下170–220°Cで加熱すると δD_{PAHs} は変化し、用いた水の δD 値に応じて多様に変化した。酸性条件での δD の変化は、重水素イオン(D^+)によるPAHs上での求電子置換反応に起因すると考えられる。たとえば、 δD が+2068‰の水と120時間加熱したとき、ピレン、フルオランテンの δD_{PAHs} (加熱前はともに-70‰)はそれぞれ、+690‰、+110‰になり、一方で δD が-378‰の水と加熱したときには、それぞれ-260‰、-190‰になった(Fig. 4)。また、 δD_{PAHs} が変化した全条件で、ピレンの δD_{PAHs} がフルオランテンのそれよりも大きく変化した。

Naraoka et al. (2000)は、炭素質隕石中のPAHsの炭素同位体比は芳香族化が進行するに連れて低

くなることを明らかにし、地球外でのPAHsの生成過程は速度論に支配されていると提案した。さらに、PAHsの分子レベル $\delta^{13}C$ および δD の傾向から、六員環のみの構造を持つピレン系列、五員環を含む構造を持つフルオランテン系列の存在が示唆された(Naraoka et al., 2000, 2002)。Oba and Naraoka (2003)による水素同位体交換実験でも、ピレン・フルオランテンで異なる挙動を示したことは、隕石中PAHsの生成経路としての両系列の存在を支持する。Oba and Naraoka (2003)の実験では酸性条件で水素同位体交換が検証されたが、隕石母天体で予想される弱塩基性条件(pH~8; DuFresne and Anders, 1962)での実験結果にも興味を持たれ、今後の課題としたい。

その他の有機物では、Fuller and Huang (2003)によって、ジカルボン酸の水素同位体交換に関する研究がなされている。彼らの実験では、 δD 既知の炭素数4から6のジカルボン酸が D_2O とともに100–110°Cで24時間加熱され、その δD の変化が調べられた。結果として、PAHs(Oba and Naraoka, 2003)と同様に、ジカルボン酸にも重水素濃縮がみられた。その程度は、ジカルボン酸の種類や、溶液のpH、溶液の攪拌の有無、そして、隕石粉末の有無によって大きく異なった(Fuller and Huang,

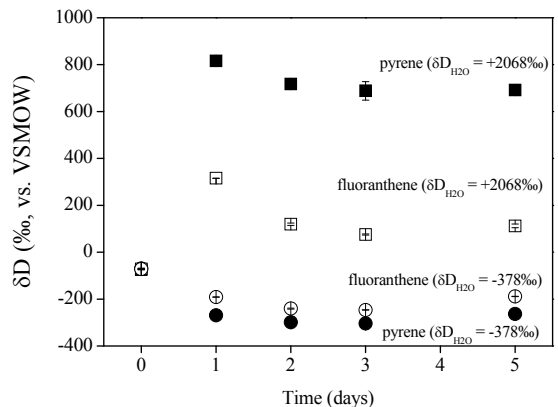


Fig. 4. Variations in δD of pyrene and fluoranthene with heating time at 220°C under acidic conditions. In this figure, “pyrene ($\delta D_{H_2O} = +2068\text{‰}$)” means data obtained after pyrene was heated with water with the δD_{H_2O} of +2068‰, where δD_{H_2O} is the hydrogen isotopic composition of the H_2O used in heating experiments.

2003)。ジカルボン酸の δD がもっとも大きく変化したのは、弱塩基性 (pH ~8) 条件下、隕石粉末とともに攪拌しながら加熱したときで、たとえばコハク酸 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) では、その δD が -404% から +128838% に変化した (Fuller and Huang, 2003)。

アミノ酸の熱水反応による水素同位体交換も古くから研究されている。Pereira et al. (1975) は、隕石粉末にすべての水素が重水素に置換されたアミノ酸の水溶液を加えたのちに、それらアミノ酸を H_2O で抽出 (100°C, 20 時間) すると、抽出されたアミノ酸の重水素置換体の割合が低くなることを見出した。また、アミノ酸の水素置換体と D_2O を隕石粉末存在下 150°C で加熱すると、交換性の高い水素 ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ など) だけでなく C-H 結合の水素も重水素に置換された (Pereira et al., 1975)。これらの結果は、熱水中でアミノ酸が水素同位体交換することを示す。また Pereira et al. (1975) は、隕石粉末を加えずに、アミノ酸の D_2O 溶液を加熱しても、カルボキシル基とアミノ基しか水素同位体交換しないという Junk and Svec (1963) の結果を引き合いに出し、隕石には水素同位体交換の触媒的作用をもつ物質が含まれていると提案した。Lerner (1995) は、Pereira et al. (1975) による研究をさらに発展させ、より隕石母天体上での水質変成に近い条件、つまり、隕石鉱物/水比が高い (>4) 条件下での、熱水反応によるアミノ酸の水素同位体交換反応を詳細に検証した。もし、隕石母天体上での水質変成の期間が十分長いなら、隕石中アミノ酸のうち、グリシンやアラニンなどの α -水素をもつアミノ酸は、隕石母天体上での水質変成によるアルキル水素の同位体交換がそれらの δD に影響し、一方で α -水素がないアミノ酸の δD 値は、それらの前駆物質の δD 値を反映する、と結論された (Lerner, 1995)。これらのアミノ酸の水素同位体交換に関する研究は、隕石中アミノ酸に典型的に見られる重水素濃縮の起源を考察する上で非常に重要であるものの、上記の研究とともにガスクロマトグラフ/質量分析計で定量しているため、大雑把な同位体存在度の議論しかできない。近年、より精度の高い同位体比測定機器である、ガスクロマトグラフ/熱分解/同位体比質量分析計を用いて、炭素質隕石 (GRA 95229)

から抽出されたアミノ酸の δD が測定され、 α -水素を含まないアミノ酸 (イソバリンなど) は、 α -水素を含むもの (グリシンなど) より、大きな値を示した (Pizzarello et al., 2008)。そうした隕石中アミノ酸の構造による δD 値の違いは、Lerner (1995) と同様に、隕石母天体上での水質変成にもなう α -水素交換が重要なファクターになる、と解釈されている。しかし、 α -水素をもつ隕石中アミノ酸の δD 測定値の解釈には注意が必要である。それは、アミノ酸の抽出操作が 100°C という比較的高温でおこなわれており、隕石母天体での熱水変成で α -水素の交換が起こりうるように、この操作でも α -水素交換が起こる可能性があるためである。つまり、極論をいうと、カルボキシル基やアミノ基のような交換性の高い水素と同様に、 α -水素も交換性の高い水素の一つであると考え、測定値を解釈する必要もあるかもしれない。今後、アミノ酸の水素同位体交換に関して、より精度の高い研究が望まれるものの、アミノ酸の水素同位体比測定技術の制約上、容易でないのが現状である (Y. Chikaraishi, 2011, private communication)。

これまでに有機物の水素同位体交換に関する研究を紹介したが、炭素同位体分別に関する研究もおこなわれている。たとえば、 CO や H_2 ガスなどの単純な気体から触媒反応によって炭化水素などの有機物を生成する、フィッシャー・トロプシュ型 (Fischer-Tropsch type; FTT) 反応の際の炭素同位体分別に関する研究がおこなわれている (たとえば、Lancet and Anders, 1970; McCollom and Seewald, 2006)。この反応は太陽系星雲内で起こり、隕石中有機物の大部分を生成することが可能だと、古くは考えられていた (Studier et al., 1968)。しかし、後年、マーチソン隕石中の低分子 (炭素数 <4) 脂肪酸炭化水素および CO の炭素同位体比が測定され、それらの同位体分布は、FTT 反応で説明できないことがわかった。それは、隕石中 CO の $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$) は -32%、炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{HC}}$) は +2.4 ~ +9.2% であり、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{HC}}$ という関係にあるが (Yuen et al., 1984)、FTT 反応では隕石とは逆の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{HC}}$ という同位体分布を示すことによる (Lancet and Anders, 1980)。さらに FTT 反応の主生成物である炭素数 20 前後の脂肪酸炭化水素が、隕石中ではその大部分が地球上で混入

した汚染であると、のちに認識されてきたため (Cronin and Pizzarello, 1990), 隕石中有機物とこの反応の関連には疑問が残る。

3.2. 隕石中有機物

隕石中有機物それ自体の同位体分別に関する実験的研究は、前述の通りその大部分が IOM を対象におこなわれている。主な研究手法として、段階加熱 (Kerridge et al., 1987), 含水加熱 (Sephton et al., 1998; Oba and Naraoka, 2006, 2009; Yabuta et al., 2007), 衝撃 (Mimura et al., 2007) 前後の IOM の同位体比変化, さらに分解生成物の同位体比測定などがおこなわれている。また, IOM の分解生成物の同位体比測定はこれらの研究以外にもおこなわれている。たとえば, 酸素供給による燃焼 (Kerridge et al., 1987), RuO_4 による選択的な芳香族骨格の酸化 (Remusat et al., 2006; Huang et al., 2007; Aponte et al., 2011) や水素触媒熱分解 (Hydropyrolysis; Sephton et al., 2004) など, IOM へのさまざまな化学処理が施されている。

筆者らは, マーチソン隕石中 IOM ($\delta^{13}\text{C} = -13.0\%$, $\delta\text{D} = +986\%$) を H_2O ($\delta\text{D} = -75\%$) とともに $270\sim 330^\circ\text{C}$ で減圧下 72 時間加熱して, IOM の $\delta^{13}\text{C}$, δD はそれぞれ $\sim 3\%$, $700\sim 900\%$ 減少することを見出した (Oba and Naraoka, 2009)。この結果は, 熱水反応によって同位体的に重い成分が選択的に分解して放出された, あるいは, 特に水素に関しては, 反応に用いた H_2O と同位体交換したためだと解釈される。マレー隕石の IOM でも同様の実験がおこなわれており, $\delta^{13}\text{C}$, δD はともに低くなった (Yabuta et al., 2007)。

Fig. 5 に, これら 2 種の隕石 IOM の含水加熱前後の δD , $\delta^{13}\text{C}$, そして南極産炭素質隕石 IOM の δD , $\delta^{13}\text{C}$ をプロットした。IOM の δD が $+800\%$ 以上である 4 種の隕石 (マーチソン, マレー, Asuka (A)-881458, Yamato (Y)-791198) には, アミノ酸やカルボン酸など溶媒抽出性の有機物が多く存在する (たとえば, Naraoka et al., 1999) ため, 各母天体上で大きく熱変質していないと考えられている。一方, IOM の δD が 500% 以下の隕石 (Belgica (B)-7904, A-881280, A-881334, Y-793321) には溶媒抽出性の有機物はほとんど含まれておらず, さらにその H/C 比も低い (< 0.4) ことから, これらの

隕石は母天体上で熱変質を経験したと考えられている (Naraoka et al., 2004)。また, 4 種の南極産隕石 IOM (A-881458, Y-791198, B-7904, A-881280) が, 含水加熱前後のマーチソン隕石 IOM の同位体比の間にプロットされた。この同位体分布と各隕石が母天体上で経験したとされる変質の程度を考慮すると, マーチソン隕石やマレー隕石を含むこれら 5 種の隕石 IOM (“マーチソングループ”とする) はもともと同じような炭素・水素同位体組成を持ち, 母天体上での変質の程度によって, Fig. 5 のような同位体分布になったと考えることが可能である (Oba and Naraoka, 2009)。一方, A-881334 と Y-793321 の 2 種 (Y-793321 グループとする) はマーチソングループから離れてプロットされた (Fig. 5)。Y-793321 グループはマーチソン隕石よりも変質した隕石である (Naraoka et al., 2004) ため, もし Y-793321 グループが変質前にマーチソングループと近い同位体組成を示したとすると, 母天体上で熱および熱水反応では Y-793321 グループの同位体組成を説明することができない。また, Y-793321 は強い衝撃を経験したと考えられている (Nakamura, 2006)。しかし, 衝撃による同位体

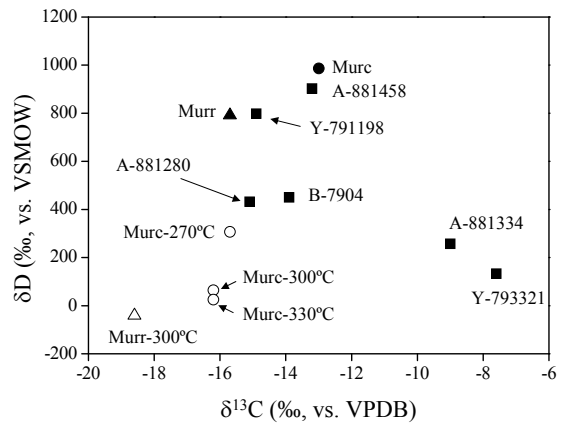


Fig. 5. $\delta^{13}\text{C}$ - δD plots of the untreated IOMs (Murchison, Murray, and Antarctic) and Murchison and Murray hydrous pyrolysis residues. δD and $\delta^{13}\text{C}$ of Murray IOM are from Yabuta et al. (2007). Filled and open symbols denote untreated IOMs and IOM hydrous pyrolysis residues, respectively. Temperature at which hydrous pyrolysis residues were experienced is noted along with the abbreviation (Murc or Murr).

分別でも IOM の同位体組成を説明することはできない (Mimura et al., 2007)。したがって、マーチソングループと Y-793321 グループの IOM は、これらの形成時にはすでに同位体組成が異なっていたと予想される。

バルク IOM の同位体比変化に関する研究に引き続き、IOM の分解生成物の同位体比に関する研究を紹介する。筆者らは、マーチソン隕石中 IOM を含水加熱すると、分解生成物として酢酸をはじめとする低分子モノカルボン酸が得られることを明らかにし、酢酸の炭素・水素同位体比を測定した (Oba and Naraoka, 2006; Oba, 2007)。生成した酢酸の $\delta^{13}\text{C}$ ($-20\sim-27\%$) は、加熱前のマーチソン IOM および残さの $\delta^{13}\text{C}$ (それぞれ、 $\sim-13\%$ 、 $\sim-16\%$; Fig. 5) よりも低かった。これは、酢酸以外の同位体的に重い炭素を含む成分が同時に生成したことを示す。酢酸のメチル基の δD ($\sim-160\%$) も $\delta^{13}\text{C}$ と同様に加熱前後の IOM のそれよりも低かった (Table 2)。この結果は、熱水反応による IOM 分解時に、同位体的に軽い H_2O の水素が酢酸のメチル基に取り込まれたためだと考えられる。酢酸の δD が用いた H_2O のそれよりも低いのは、酢酸生成が速度論的なプロセスであることを示す。また、 α -水素は同位体交換しやすいため (Fuller and Huang, 2003)、酢酸はその生成後、 H_2O と水素同位体交換してさらに同位体比が変化した可能性もある。今後、低分子モノカルボン酸の熱水反応にともなう同位体分別に関する研究が必要である。

IOM の分解で生成した酢酸の量は、IOM の炭素量換算で 0.5-2%、隕石全岩に対する濃度になると $\sim 6.7\ \mu\text{mol/g}$ となり、溶媒抽出性の酢酸 ($\sim 1.7\ \mu\text{mol/g}$; Yuen et al., 1984) のおよそ 4 倍であった。溶媒抽出性の酢酸が、隕石中単一有機分子の中でもっとも多いことを考慮すると、IOM の酢酸生成ポテンシャルは非常に高いといえる。しかし、IOM から生成した酢酸の $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD は、溶媒抽出性の酢酸のそれらと大きく異なる (Yuen et al., 1984; Huang et al., 2005; Table 2)。Oba and Naraoka (2006) の実験では IOM を 300°C 前後で加熱したが、この温度は、マーチソン隕石が母天体で経験したとされる水質変成の温度 ($0\sim 25^\circ\text{C}$; Clayton and Mayeda, 1999) より著しく高いため、模擬実験

Table 2. $\delta^{13}\text{C}$ and δD values of acetic acid extracted from Murchison and derived from Murchison IOM

Acetic acid type	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB)	δD (‰, VSMOW)	References
Solvent-extractable	+22.4	-	Yuen et al. (1984)
Solvent-extractable	-7.7	+19.1	Huang et al. (2005)
IOM pyrolysate	-20.8 – -27.0	-	Oba and Naraoka (2006)
IOM pyrolysate	-	-152 – -167	Oba (2007)

の結果を用いて母天体上での水質変成を議論することは難しい。しかし、より低温でより長い時間、たとえば隕石母天体での水質変成のタイムスケール (たとえば CM コンドライトの場合、 $\sim 12.5 \pm 2.5 \times 10^6$ 年; Krot et al., 2006) で IOM が加熱されたときに、IOM が分解して酢酸が生成される可能性はある。さらに、模擬実験で用いたマーチソン IOM は、すでに隕石母天体上での水質変成で $\delta^{13}\text{C}$ に富む酢酸を放出してしまったあとの“残さ”なのかもしれない。このように、隕石母天体での IOM の分解と酢酸生成に関して不明な点は残るものの、IOM は酢酸だけでなく、ジカルボン酸 (Yabuta et al., 2007) や PAHs (Sephton et al., 1998) などの低分子有機物を生成する大きなポテンシャルをもつと結論できる。

IOM 以外の隕石中有機物を用いた模擬実験の一つとして、隕石中アミノ酸の水素同位体交換に関する研究がおこなわれている (Lawless and Peterson, 1975)。マーチソン隕石から D_2O でアミノ酸を抽出すると、特異的に D 濃縮されたアミノ酸が抽出され、抽出中の水素同位体交換、およびアミノ酸前駆体からアミノ酸が生成する際の D 濃縮が示唆された。この結果は、アミノ酸の標準試薬を用いた同様の実験 (Pereira et al., 1975) と調和的である。したがって、前節で述べたように、隕石中アミノ酸、特に α -水素をもつアミノ酸の水素同位体比を評価する際には注意が必要であろう。

4. おわりに

これまでの実験的な研究で、星間空間および隕石母天体上におけるさまざまな反応による有機物の同位体分別が明らかにされてきた。本稿では、隕石中有機物にみられる重い同位体濃縮が星間分子に起源をもつと仮定し、その後星間有機物が隕

石母天体にとりこまれ、隕石として地球上へ落下するまでに経験してきたと考えられる、さまざまなプロセスにともなう有機物の同位体分別に関する研究を紹介した。しかし、隕石中有機物は、本稿で挙げた以外の物理的・化学的プロセスも経験しているかもしれない。そもそも、隕石中有機物が経験したすべてのプロセスを挙げることは容易ではないだろう。さらに、実験室内での模擬実験と、実際の宇宙空間で起こる反応には、タイムスケールの違いなどの大きな相違がある。しかし、たとえそうであっても、天文観測、室内実験、理論研究、隕石分析など、複数の分野の研究者が協力し、地球外有機物の化学進化に関する議論を重ねていき、一つ一つのプロセスを検証した実験結果を吟味することが、隕石中有機物の起源・生命誕生以前の化学進化を解明する上で不可欠である。

謝 辞

2010年度田口賞を受賞できたこと、大変光栄に思います。大学院在籍当時、熱心に指導していただいた奈良岡浩先生(九州大学)に深くお礼申し上げます。また、力石嘉人博士(海洋研究開発機構)から公私にわたり、学生時代から現在に至るまで、さまざまなアドバイスを頂きました。ネバダ大学リノ校のサイモン・ポールソン博士には、アメリカ滞在時、かけがえのない経験をさせていただきました。現在の共同研究者である、北海道大学低温科学研究所の香内晃先生、渡部直樹先生、日高宏先生、羽馬哲也先生には、星間分子雲における化学進化に関する研究に関して、多くの助言を頂きました。このたびの受賞は、これらのみなさまの協力・助言がなければ成しえないことでした。この場を借りて、お礼申し上げます。査読者の藪田ひかる博士(大阪大学)、高野淑識博士(海洋研究開発機構)には、本稿に対して貴重な意見をいただきました。併せて謝意を表します。

引用文献

相川祐理 (2005) 星間分子雲と原始惑星系円盤における重水素濃縮. 遊星人 **14**, 168-174.
Alexander C.M.O'D., Fogel M., Yabuta H. and Cody

- G.D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4380-4403.
- Aponte J.C., Alexandre, M.R., Wang Y., Brearley A.J., Alexander, C.M.O'D. and Huang Y. (2011) Effects of secondary alteration on the composition of free and IOM-derived monocarboxylic acids in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2309-2323.
- Brearley A.J. (2006) The action of water. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. Lauretta D.S. and McSween Jr. H.Y.) 587-624, The University of Arizona Press, Tucson, USA.
- Busemann H., Young A.E., Alexander C.M.O'D., Hoppe P., Mukhopadhyay S. and Nittler L.R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science* **312**, 727-730.
- Charnley S.B., Tielens A.G.G.M. and Rodgers S.D. (1997) Deuterated methanol in the Orion compact ridge. *Astrophys. J.* **482**, L203-L206.
- Chyba C. and Sagan C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* **355**, 125-131.
- Clayton R.N. and Mayeda T.K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089-2104.
- Cody G.D., Alexander C.M.O'D. and Tera F. (2002) Solid-state (^1H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: A Self-consistent quantitative analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1851-1865.
- Cody G.D. and Alexander C.M.O'D. (2005) NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1085-1097.
- Cronin J.R. and Chang S. (1993) Organic matter in meteorites: Molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. In *Chemistry of Life's Origins* (eds. J.M. Greenburg and V. Pirronello), 209-258,

- Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.
- Cronin J.R., Pizzarello S. and Frye J.S. (1987) ^{13}C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 299-303.
- Cronin J.R. and Pizzarello S. (1990) Aliphatic hydrocarbons of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2859-2868.
- DuFresne E.R. and Anders E. (1962) On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 1085-1114.
- Elsila J.E., Glavin D.P. and Dworkin J.P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 1323-1330.
- Epstein S., Krishnamurthy R.V., Cronin J.R., Pizzarello S. and Yuen G.U. (1987) Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite. *Nature* **326**, 477-479.
- Fuller M. and Huang Y. (2003) Quantifying hydrogen-deuterium exchange of meteoritic decarboxylic acids during aqueous extraction. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 357-363.
- Gardinier A., Derenne S., Robert F., Behar F., Largeau C. and Maquet J. (2000) Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **184**, 9-21.
- Gilmour I. (2003) Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous meteorite. In *Treatise on Geochemistry, Vol. 1, Meteorites, Comets, and Planets* (ed. A.M. Davis). 269-290. Elsevier.
- Glavin D.P., Dworkin J.P. and Sandford S.A. (2008) Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 399-413.
- Greenberg J.M. (2000) From comets to meteors. *Earth, Moon, Planets* **82-83**, 313-324.
- Herbst E. (2003) Isotopic fractionation by ion-molecule reactions. *Space Sci. Rev.* **106**, 293-304.
- Hidaka H., Watanabe M., Kouchi A. and Watanabe N. (2009) Reaction routes in the $\text{CO-H}_2\text{CO-d}_n\text{-CH}_3\text{OH-d}_m$ system clarified from H(D) exposure of solid formaldehyde at low temperatures. *Astrophys. J.* **702**, 291-300.
- Holtom P.D., Bennett C.J., Osamura Y., Mason N.J. and Kaiser R.I. (2005) A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) and its isomer (CH_3NHCOOH) in extraterrestrial ices. *Astrophys. J.* **626**, 940-952.
- Huang Y., Alexandre M.R. and Wang Y. (2007) Structure and isotopic ratios of aliphatic side chains in the insoluble organic matter of the Murchison carbonaceous chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **259**, 517-525.
- Huang Y., Wang Y., Alexandre M.R., Lee T., Rose-Petrucci C., Fuller M. and Pizzarello S. (2005) Molecular and compound-specific isotopic characterization of monocarboxylic acids in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1073-1084.
- Huss G.R., Rubin A.E. and Grossman J.N. (2006) Thermal metamorphism in chondrites. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. Lauretta D. S. and McSween Jr. H. Y.) 567-586, The University of Arizona Press, Tucson, USA.
- Junk G. and Svec H. (1963) The mass spectra of the α -amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 839-845.
- Kerkeni B. and Clary D.C. (2004) Kinetic isotope effects in the reactions of D atoms with CH_4 , C_2H_6 , and CH_3OH : Quantum dynamics calculations. *J. Phys. Chem. A* **108**, 8966-8972.
- Kerridge J.F., Chang S. and Shipp R. (1987) Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2527-2540.
- Krot A.N., Hutcheon I.D., Brearley A.J., Pravdivtseva O.V., Petaev M.I. and Hohenberg C.M. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. Lauretta D.S. and McSween Jr. H.Y.) 587-624, The University of Arizona Press, Tucson, USA.
- Lancet M.S. and Anders E. (1970) Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. *Science* **170**, 980-982.
- Lawless J.G. and Peterson E. (1975) Amino acids in carbonaceous chondrites. *Origins Life* **6**, 3-8.

- Lerner N.R. (1995) Influence of Murchison or Allende minerals on hydrogen-deuterium exchange of amino acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1623-1631.
- McCullom T.M. and Seewald J.S. (2006) Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 74-84.
- Miller T.J., Bennett A. and Herbst E. (1989) Deuterium fractionation in dense interstellar clouds. *Astrophys. J.* **340**, 906-920.
- Mimura K., Okamoto M., Sugitani K. and Hashimoto S. (2007) Selective release of D and ^{13}C from insoluble organic matter of the Murchison meteorite by impact shock. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 347-355.
- Nagaoka A., Watanabe N. and Kouchi A. (2007) Effective rate constants for the surface reaction between solid methanol and deuterium atoms at 10 K. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3016-3028.
- Nakamura T. (2006) Yamato 793321 CM chondrite: Dehydrated regolith material of a hydrous asteroid. *Earth Planet. Sci. Lett.* **242**, 26-38.
- Naraoka H., Mita H., Komiya M. and Shimoyama A. (2002) δD of individual PAHs from the Murchison and an Antarctic carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, A546.
- Naraoka H., Mita H., Komiya M., Yoneda S., Kojima H. and Shimoyama A. (2004) A chemical sequence of macromolecular organic matter in the CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 401-406.
- Naraoka H., Shimoyama A. and Harada K. (1999) Molecular distribution of monocarboxylic acids in Asuka carbonaceous chondrites from Antarctica. *Origins Life Evol. Biosphere* **29**, 187-201.
- Naraoka H., Shimoyama A. and Harada K. (2000) Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 1-7.
- Oba Y. (2007) 博士論文. 岡山大学.
- Oba Y. and Naraoka H. (2003) A different behavior of hydrogen isotope exchange in aqueous solutions between two PAH isomers (fluoranthene and pyrene). *Res. Org. Geochem.* **18**, 29-35.
- Oba Y. and Naraoka H. (2006) Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 1175-1181.
- Oba Y. and Naraoka H. (2007) Carbon and hydrogen isotope fractionation of acetic acid during degradation by ultraviolet light. *Geochem. J.* **41**, 103-110.
- Oba Y. and Naraoka H. (2008) Carbon and hydrogen isotopic fractionation of low molecular weight organic compounds during ultraviolet degradation. *Org. Geochem.* **39**, 501-509.
- Oba Y. and Naraoka H. (2009) Elemental and isotope behavior of macromolecular organic matter from CM chondrites during hydrous pyrolysis. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 943-953.
- Parise B., Castets A., Herbst E., Caux E., Ceccarelli C., Mukhopadhyay I. and Tielens A.G.G.M. (2004) First detection of triply-deuterated methanol. *Astron. Astrophys.* **416**, 159-163.
- Pereira W.E., Summons R.E., Rindfleisch T.C., Duffield A.M., Zeitman B. and Lawless J.G. (1975) Stable isotope mass fragmentography: identification and hydrogen-deuterium exchange studies of eight Murchison meteorite amino acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 163-172.
- Pizzarello S., Cooper G.W. and Flynn G.J. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. Lauretta D. S. and McSween Jr. H. Y.) 625-651, The University of Arizona Press, Tucson, USA.
- Pizzarello S., Huang Y. and Alexandre M.R. (2008) Molecular asymmetry in extraterrestrial chemistry: Insights from a pristine meteorite. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 3700-3704.
- Poulson S.R. and Naraoka H. (2006) Carbon isotopic fractionation during degradation of benzene, trichloroethene, and tetrachloroethene under ultraviolet light. *Geochem. J.* **40**, 291-296.
- Remusat L., Palhol F., Robert F., Derenne S. and France-Lanord C. (2006) Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive

- meteorites: A solar system origin? *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 15-25.
- Remusat L., Robert F., Meibom A., Mostefaoui S., Delpoux O., Binet L., Gourier D. and Derenne S. (2009) Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *Astrophys. J.* **698**, 2087-2092.
- Roberts H. and Miller T.J. (2000) Gas-phase formation of doubly-deuterated species. *Astron. Astrophys.* **364**, 780-784.
- Roueff E. and Gerin M. (2003) Deuterium in molecules of the interstellar medium. *Space Sci. Rev.* **106**, 61-72.
- Sandford S.A., Aleon J., Alexander C.M.O'D., Araki T., Bajt S., Baratta G.A., Borg J., Bradley J.P., Brownlee D.E., Brucato J.R., Burchell M.J., Busemann H., Butterworth A., Clemett S.J., Cody G., Colangeli L., Cooper G., d'Hendecourt L., Djouadi Z., Dworkin J.P., Ferrini G., Fleckenstein H., Flynn G.J., Franchi I.A., Fries M., Gilles M.K., Glavin D.P., Gounelle M., Grossemy R., Jacobsen C., Keller L.P., Kilcoyne A.L.D., Leitner J., Matrajt G., Meibom A., Mennella V., Mostefaoui S., Nittler L.R., Palumbo M.E., Papanastassiou D.A., Robert F., Rotundi A., Snead C.J., Spencer M.K., Stadermann F.J., Steele A., Stephan T., Tsou P., Tylliszczak T., Westphal A.J., Wirick S., Wopenka B., Yabuta H., Zare R.N. and Zolensky M.E. (2006) Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **314**, 1720-1724.
- Sephton M.A., Love G.D., Watson J.S., Verchovsky A.B., Wright I.P., Snape C.E. and Gilmour I. (2004) Hydrolysis of insoluble carbonaceous matter in the Murchison meteorite: New insights into its macromolecular structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1385-1393.
- Sephton M.A., Pillinger C.T. and Gilmour I. (1998) $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1821-1828.
- Studier M.H., Hayatsu R. and Anders E. (1968) Origin of organic matter in early solar system-I. Hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 151-173.
- Watanabe N. and Kouchi A. (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.* **83**, 439-489.
- Yabuta H., Naraoka H., Sakanishi K. and Kawashima H. (2005) Solid-state ^{13}C NMR characterization of insoluble organic matter from Antarctic CM2 chondrites: Evaluation of the meteoritic alteration level. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 779-787.
- Yabuta H., Williams L.B., Cody G.D., Alexander C.M.O'D. and Pizzarello S. (2007) The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 37-48.
- Yuen G.U., Blair N., Des Marais D.J. and Chang S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* **307**, 252-254.